

- Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 50(2). Beijing: Science Press, 1999.
- [2] Pan Y H, Guo B L, Peng Y. The present conditions and utilizing potential of Chinese native folk medicine resources of *Hypericum* L. [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1993, 16 (18): 40-43.
- [3] Lu H F, Chu Q G, Hu Z H. The Development of the study on the chemical constituents of *Hypericum* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 33(12): 1135-1138.

- [4] Weyerstahl P, Splittgerber U, Marschall H. Constituents of the leaf essential oil of *H. perforatum* L. from India [J]. *Flavour Frag J*, 1995, 10: 365-370.
- [5] Echhard W, Marion D, James N, et al. Javier arriagaginer triterpenes and a novel natural xanthone as lipophilic glandular products in *H. balearicum* [J]. *Z Naturforsch*, 1994, 49c: 393-394.
- [6] Cardona L, Pedro J R, Serrano A, et al. Spiroterpenoids from *H. reflexum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1185-1187.

降香中氧化苦橙油醇结构研究

匡荣仁, 王 复*, 李桂贞*

(华东理工大学 分析测试中心, 上海 200237)

降香为豆科植物降香檀树 *Dalbergia odorifera* T. Chen 干和根的干燥心材, 功能行气止痛, 活血止血。降香心材的主要成分是挥发油和黄酮化合物。降香挥发油含多种化合物, 其中绝大多数为氧化苦橙油醇^[1]和苦橙油醇。关于氧化苦橙油醇的结构有不同报道^[2~4]。由于氧化苦橙油醇与苦橙油醇性质极为相近, 很难得到氧化苦橙油醇的纯样, 因此无法利用核磁共振波谱确定其结构。本文采用 GC-MS (HR) 和 GC-IR 对氧化苦橙油醇的结构及其裂解方式进行了探索。

1 实验部分

1.1 仪器 Micromass GCT 气相色谱-飞行时间质谱仪; GC-9A/5SXC 气相色谱-傅立叶变换红外光谱仪。

1.2 试剂: 氦气(高纯); 二氯甲烷, 美国天地试剂公司; 降香(市售); Hepatosafluorotributylamine (FC-43), Sigma 公司。

1.3 样品制备: 取降香末 5 g 于 100 mL 锥形瓶中, 加二氯甲烷 10 mL 萃取 3 次, 滤过, 合并提取液, 滤液作为样品。

1.4 测定条件: 色谱条件: 色谱柱: DB-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm); 柱温: 80 °C (2 min) → 240 °C, 3 °C/min; 气化室温度: 280 °C; 氦气体积流量: 0.7 mL/min; 分流比 (split ratio): 25:1。质谱条件: 电离方式: 电子轰击 (EI); 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 180 °C; 分辨力: 7 000 (FWHM); 内标: FC-43。

2 结果与讨论

2.1 分子结构: 扫描号 493、532、667、672 的峰, 经

GC-MS 分析确定它们的相对分子质量为 238 (电离能量 30 eV), 并且它们的质谱图和红外光谱图都很相似, 从而推断它们互为异构体。高分辨质谱测得氧化苦橙油醇的精确相对分子质量为 238.193 3, 通过计算它们的分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$, 其饱和度为 3。红外光谱图表明氧化苦橙油醇中存在羟基 ($-OH$) [$3\ 594\text{ cm}^{-1}$ 或 $3\ 608\text{ cm}^{-1}$], $-C=C-$ [$3\ 090\text{ cm}^{-1}$] 键和甲基 [$1\ 459\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$], 由于红外谱图中都未出现 $1\ 680\sim 1\ 780\text{ cm}^{-1}$ 波数, 从而推断不存在羰基 ($C=O$)。根据以上数据和文献报道^[2~4] 关于氧化苦橙油醇的可能结构以及高分辨质谱解析, 推测降香中氧化苦橙油醇 (nerolidol oxide) 结构式为 I~III (非吡喃型), 质谱图上未出现 m/z 68 的特征基峰^[5], 见图 1。另外由于氧化苦橙油醇存在顺、反异构, 因此降香中氧化苦橙油醇至少有 4 种此类型非对映异构体。

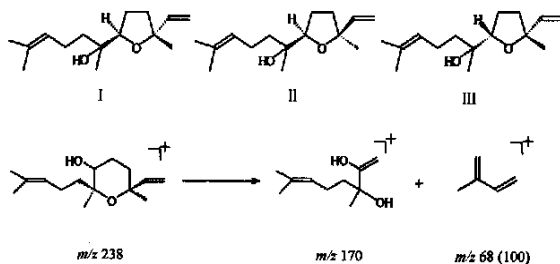


图 1 吡喃型氧化苦橙油醇质谱基峰断裂途径
Fig. 1 Fragmentation pathway of base peak in MS of pyranoid nerolidol oxides

2.2 高分辨质谱解析: 经计算各碎片离子元素组成如下: m/z 41.040 7 (C_3H_5), m/z 55.055 6 (C_4H_7),

m/z 69.069 1 (C_6H_9), m/z 81.069 9 (C_6H_{10}), m/z 93.074 4 (C_7H_9), m/z 109.102 1 (C_8H_{13}), m/z 111.079 8 ($C_7H_{11}O$), m/z 127.111 0 ($C_8H_{15}O$), m/z 138.102 5 ($C_9H_{14}O$), m/z 151.112 0 ($C_{10}H_{18}O$), m/z 187.152 6 ($C_{14}H_{19}$), m/z 205.159 2 ($C_{14}H_{21}O$), m/z 220.182 7 ($C_{15}H_{24}O$), m/z 223.169 8 ($C_{14}H_{23}O$)。

按照氧化苦橙油醇以上所推断的结构, 其质谱断裂^[5]途径如下: m/z 223.169 8由 M^+ 分子离子失去一个 $-CH_3$ 而来, m/z 187.152 6 ($M - CH_3 - 2H_2O$)。

氧化苦橙油醇EI质谱的所有碎片离子都能得到合理和满意的解析, 见图2。确定降香中氧化苦橙油醇为四氢呋喃型。

References

- [1] Liu X C, Lai X P. Identification of *Dalbergia odorifera* and research about quantity and components in its volatile oil [J]. *Cuangzhou Coll Tradit Chin Med* (广州中医学院学报), 1992, 9(2): 102-106.
- [2] Holmes D S, Ashworth D M. The Bioconversion of (3R, E)-and (3R, Z)-nerolidol into oxygenated products by streptomyces cinnamonensis [J]. *Helv Chim Acta*, 1990, 73(2): 262-271.
- [3] Jan C R D, Hendra W. Biotransformation of linalool to furanoid and pyranoid linalool oxides by *Aspergillus niger* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 47(6): 1029-1036.
- [4] Jakupovic J, Lehmann L, Bohmann F, et al. Nerolidol derivatives from *Asteriscus sericeus* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2854-2858.
- [5] Cong P Z. *Application of Mass Spectra in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.

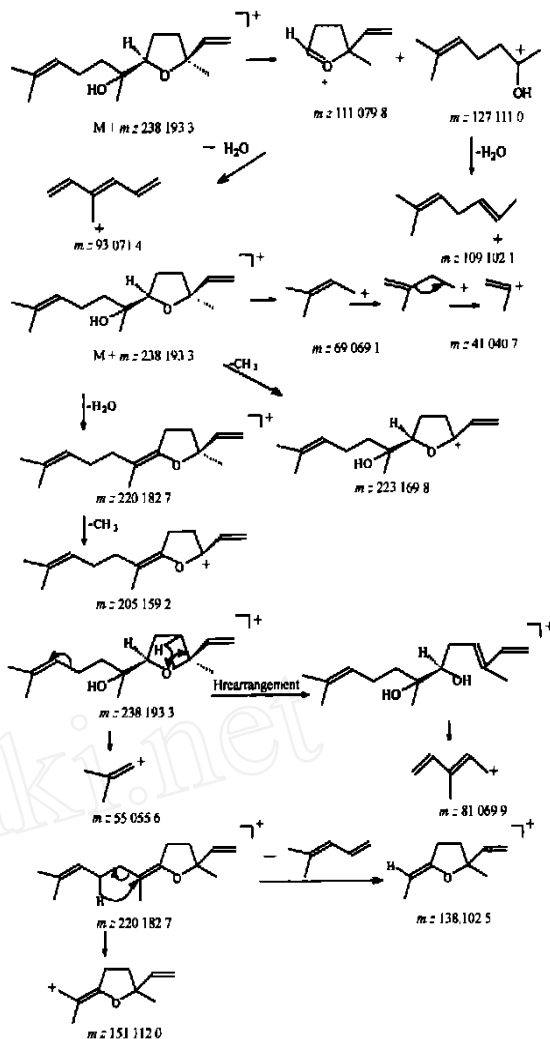


图2 降香中氧化苦橙油醇EI质谱解析
Fig. 2 Analysis of EIMS on nerolid in *D. odorifera*

泉七化学成分研究

李崇前¹, 张国林², 张成刚³, 王锋鹏^{1*}

(1. 四川大学华西药学院, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

天南星科泉七属共有8~9种, 我国2种, 即泉七 *Stuednera colocasiaefolia* C. Koch, 全缘泉七 *S. griffithii* Schott^[1]。泉七属的化学成分至今未见报道。泉七具有舒筋络、祛风湿、止痛、消炎散肿之功效, 常用于类风湿性关节炎、风湿性腰腿痛、胃肠炎等症^[2]。笔者从该植物块茎的乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇部分分离得到11个化合物, 通过波谱分析确定为 β -谷甾醇(I)、 β -胡萝卜素(II)、香草酸

(III)、丁二酸(IV)、山柰酚-3, 7-二-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(V)、山柰酚-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(VI)、异鼠李素-3-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(VII)、异鼠李素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷(VIII)、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(IX)、异鼠李素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(X)、异鼠李素-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(XI)。化合物I~XI均首次从该属植物中分离得到, 泉七的主要成分为黄酮苷, 其消炎止痛的

* 收稿日期: 2003-09-22